

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 32 37 001.6
22 Anmeldetag: 6. 10. 82
43 Offenlegungstag: 12. 4. 84

DE 3237 001 A 1

71 Anmelder:

Lion Corp., Tokyo, JP

74 Vertreter:

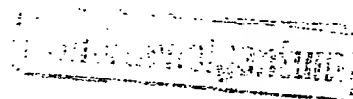
Henkel, G., Dr.phil., 8000 München; Pfenning, J.,
Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzel,
W., Dipl.-Ing., 8000 München; Meinig, K.,
Dipl.-Phys.; Butenschön, A., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,
Pat.-Anw., 1000 Berlin

72 Erfinder:

Nakamura, Masayoshi; Yazaki, Mitsuyoshi, Chiba,
JP; Magari, Teruo, Funabashi, Chiba, JP

56 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

NICHTS-ERMITTELT



54 Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels mit einem Salz eines α -Sulfofettsäureesters

Ein körniges Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Salz eines α -Sulfofettsäureesters und guten Pulvereigenschaften erhält man durch

1. getrennte Zubereitung einer Aufschlämmung (A) mit einem Salz eines α -Sulfofettsäureesters und ohne merklichen Gehalt an einer stark alkalischen Komponente und einer Aufschlämmung (B) mit einer stark alkalischen Komponente und
2. gleichzeitiges Sprühtrocknen der beiden Aufschlämmungen (A) und (B) im selben Trocknungsraum.

Das beschriebene Verfahren ermöglicht eine wirksame Unterdrückung der unerwünschten Hydrolyse des Salzes eines α -Sulfofettsäureesters während der Herstellung des körnigen Wasch- oder Reinigungsmittels. Bei einem nach diesem Verfahren hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel kommt es nicht zu einem Verbacken im Laufe der Zeit.

DE 3237 001 A 1

1

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels mit einem Salz eines α -Sulfofettsäureesters durch Sprühtrocknen, dadurch gekennzeichnet, daß man

15

1. getrennt eine Aufschlämmung (A) mit einem Salz eines α -Sulfofettsäureesters und ohne nennenswerte Menge einer stark alkalischen Komponente und eine Aufschlämmung (B) mit einer stark alkalischen Komponente zubereitet und

20

2. gleichzeitig beide Aufschlämmungen (A) und (B) im selben Trocknungsraum sprühtrocknet.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Aufschlämmung (A) verwendet, deren Gehalt an stark alkalischer Komponente höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt.

30

35

3237001

Henkel, Pfenning, Feiler, Hänzle & Meinig

2

Patentanwälte

European Patent Attorneys
Zugelassene Vertreter vor dem
Europäischen Patentamt

Dr. phil. G. Henkel, München
Dipl.-Ing. J. Pfenning, Berlin
Dr. rer. nat. L. Feiler, München
Dipl.-Ing. W. Hänzle, München
Dipl.-Phys. K. H. Meinig, Berlin
Dr. Ing. A. Butenschön, Berlin

Mühlstraße 37
D-8000 München 80

Tel. 089/98 20 85-87
Telex 05 29 802 hnkl d
Telegramme ellipsoid

LN-3691-DE

LION CORPORATION,
Tokyo, Japan

Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder
Reinigungsmittels mit einem Salz eines
 α -Sulfofettsäureesters

1

5

Verfahren zur Herstellung eines Wasch-
oder Reinigungsmittels mit einem Salz
eines α -Sulfofettsäureesters

10

15

20

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines körnigen oder pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels mit einem Salz eines α -Sulfofettsäureesters, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines körnigen Wasch- oder Reinigungsmittels mit einem Salz eines α -Sulfofettsäureesters und guten Pulvereigenschaften, bei welchem sich eine unerwünschte Hydrolyse des Salzes des α -Sulfofettsäureesters während der Herstellung des Wasch- oder Reinigungsmittels unterdrücken läßt.

25

30

35

Es sind bereits oberflächenaktive Mittel bzw. Tenside hervorragender Reinigungskraft selbst in Waschwasser relativ hoher Härte bekannt. Von diesen oberflächenaktiven Mitteln haben insbesondere die Salze von α -Sulfofettsäureestern Beachtung gefunden, da diese eine hervorragende Reinigungskraft und Schmutzdispergierfähigkeit besitzen. Dies ist darauf zurückzuführen, da die Salze von α -Sulfofettsäureestern nur eine geringe Neigung zur Bildung unlöslicher Komplexverbindungen als Ergebnis einer Umsetzung mit beispielsweise in Wasser enthaltenem Calcium zeigen.

1 Es wurden auch bereits die verschiedensten Versuche un-
ternommen, in körnigen Wasch- oder Reinigungsmitteln
anstelle sämtlicher oder eines Hauptteils der üblichen
Phosphatbuilder als Builder Carbonate, Silikate und
5 Aluminosilikate, d.h. Zeolite, einzusetzen, da bekannt-
lich die Phosphatbuilder Fluß-, See- und Teichwasser
eutrophieren. Auch diese Versuche führten dazu, daß
der Einsatz von Salzen von α -Sulfofettsäureestern immer
interessanter wird.

10

Nachteilig an den Salzen von α -Sulfofettsäureestern
ist jedoch, daß sie relativ leicht zu Salzen von
 α -Sulfofettsäuren schlechter Oberflächenaktivität
hydrolysiert werden und - bei Verwendung in körnigen
15 Wasch- oder Reinigungsmitteln - zum Verbacken neigen.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurden bereits
die verschiedensten Versuche unternommen. So ist es
beispielsweise aus der JP-OS 28507/1977 bekannt, eine
20 Hydrolyse der Salze von α -Sulfofettsäureestern und
das Verbacken von solche Salze enthaltenden körnigen
Wasch- oder Reinigungsmitteln dadurch zu verhindern,
daß man spezielle alkalische Builder mitverwendet. Aus
der JP-OS 28163/1978 ist es bekannt, zur Verhinderung
25 der Hydrolyse von Salzen von α -Sulfofettsäureestern
Kombinationen aus gehinderten Phenolverbindungen und
Hydroxypolycarbonsäureestersalzen zu verwenden.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, unter Ver-
meidung der geschilderten Schwierigkeiten ein Verfahren
30 zur Herstellung körniger oder pulverförmiger Wasch- oder
Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Salzen von α -Sulfo-
fettsäureestern zu entwickeln, bei dem sich einerseits
die Hydrolyse der Salze der α -Sulfofettsäureester wäh-
35 rend der Herstellung des körnigen Wasch- oder Reini-

1 gungsmittels wirksam unterdrücken läßt und andererseits körnige Wasch- oder Reinigungsmittel ohne Neigung zum Verbacken selbst bei längerdauernder Lagerung erhalten werden.

5 Der Erfindung lag die Erkenntnis zugrunde, daß sich die gestellte Aufgabe auch ohne Mitverwendung zusätzlicher Komponenten durch Modifizieren der Sprühtrocknung lösen läßt.

10 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels mit mindestens einem Salz mindestens eines α -Sulfofettsäureesters durch Sprühtrocknen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 15 1. getrennt eine Aufschlämmung (A) mit einem Salz eines α -Sulfofettsäureesters und ohne nennenswerte Menge einer stark alkalischen Komponente und eine Aufschlämmung (B) mit einer stark alkalischen Komponente zubereitet und
- 20 2. gleichzeitig beide Aufschlämmungen (A) und (B) im selben Trocknungsraum sprühtrocknet.

25 Im Rahmen des Verfahrens gemäß der Erfindung erfahren die Salze der α -Sulfofettsäureester keine nennenswerte Hydrolyse, da sie nicht in Gegenwart einer großen Menge Wasser mit stark alkalischen Komponenten in Berührung gelangen. Der Grund dafür, warum erfindungsgemäß hergestellte körnige oder pulverförmige Wasch- oder Reinigungsmittel nicht zum Verbacken neigen, ist noch nicht

30 vollständig geklärt. Vermutlich rührt dies daher, daß die klebrigen, trockenen Pulverteilchen der Aufschlämmung (A) miteinander nicht in direkten Kontakt

35 gelangen, da die versprühten Pulverteilchen der Auf-

A 6

1 schlämmung (A) in einem Zustand trocknen, indem das
 versprühte Pulver der Aufschlämmung (B) an den Ober-
 flächen der versprühten Pulverteilchen der Aufschläm-
 mung (A) haften.

5 Als Salze von α -Sulfofettsäureestern können in der
 Aufschlämmung (A) solche der allgemeinen Formel:



worin bedeuten:

R eine Alkylgruppe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen;
 R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) und
 15 M ein Kation,
 verwendet werden.

Die durch R und R₁ dargestellten Alkylgruppen können ger-
 rad- oder verzweigt-kettig sein.

20 Die erfindungsgemäß verwendbaren Salze von α -Sulfofett-
 säureestern erhält man in üblicher bekannter Weise aus
 Fettsäuren. So werden beispielsweise Fettsäuren, z.B.
 gehärtete Talgfettsäuren oder gehärtete Palmölfett-
 25 säuren, verestert, die erhaltenen Ester sulfoniert und
 anschließend beispielsweise mit Natrium- oder Kalium-
 hydroxid neutralisiert. Besonders bevorzugte Reste R₁
 sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder Isopropylgruppen.
 Bevorzugte Kationen M₁ sind Alkalimetall-, z.B.
 30 Natrium- oder Kaliumkationen.

Die Aufschlämmung (A) enthält keine merkliche Menge an
 einer stark alkalischen Verbindung. Unter "stark alka-
 lisch" ist zu verstehen, daß eine solche Komponente
 35 einer 1-gew.-%igen wäßrigen Lösung einen pH-Wert von 10,6

1 oder darüber verleiht. Typische Beispiele für stark
alkalische Komponenten sind Natriumcarbonat und Natrium-
silikat.

5 Unter dem Ausdruck "keine merkliche Menge an einer
stark alkalischen Verbindung" ist zu verstehen, daß
der Gehalt der Aufschlammung (A) an der stark alkali-
schen Komponente nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf
das Gewicht des trockenen Wasch- oder Reinigungsmittels,
10 beträgt.

Die Aufschlammung (A) kann neben mindestens einem Salz
mindestens eines α -Sulfofettsäureesters anionische
oberflächenaktive Mittel, einschließlich Seife, oder
15 ampholytische oberflächenaktive Mittel und gegebenen-
falls nicht stark alkalische Komponenten, z.B.
Natriumcitrat oder Natriumsulfat, enthalten. Der Fest-
stoffgehalt der Aufschlammung (A) ist nicht kritisch,
solange dieser nur die Zubereitung der Aufschlammung,
20 den Transport der Aufschlammung durch Rohrleitungen
und den Sprühvorgang nicht beeinträchtigt. Im allge-
meinen beträgt der Feststoffgehalt der Aufschlammung
(A) etwa 50 bis 70 Gew.-%.

25 Die Aufschlammung (B) enthält eine stark alkalische
Komponente, d.h. eine solche, deren 1-gew.%ige wäßrige
Lösung einen pH-Wert von nicht weniger als 10,6 auf-
weist. Typische in der Aufschlammung (B) verwendbare,
stark alkalische Komponenten sind Natriumcarbonat und/
30 oder Natriumsilikat.

Wie bereits erwähnt, kann in der Aufschlammung (A)
eine untergeordnete Menge an der stark alkalischen
Komponente enthalten sein. Zweckmäßigerweise sollte
35 jedoch die Gesamtmenge des körnigen Wasch- oder Reini-

gungsmittels an stark alkalischer Komponente in der Aufschlammung (B) enthalten sein. Der Zusatz von Salzen von α -Sulfofettsäureestern zur Aufschlammung (B) empfiehlt sich nicht, da diese die stark alkalische Komponente enthält. Gegebenenfalls können der Aufschlammung (B) jedoch andere anionische oberflächenaktive Mittel, einschließlich von Seifen, als Salze von α -Sulfofettsäureestern und/oder ampholytische oberflächenaktive Mittel einverleibt werden.

Wie auch im Falle der Aufschlammung (A) ist der Feststoffgehalt der Aufschlammung (B) nicht kritisch, solange er die Zubereitung der Aufschlammung, deren Transport durch Rohrleitungen und den Sprühvorgang nicht beeinträchtigt. Zweckmäßigerweise beträgt der Feststoffgehalt der Aufschlammung (B) etwa 50 bis 75 Gew.-%.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der körnigen Wasch- oder Reinigungsmittel können übliche bekannte Zusätze, z.B. Chelatbildner, optische Aufheller, Pigmente o.dgl. in den Aufschlämmungen (A) und/oder (B) mitverwendet werden.

Erfindungsgemäß werden beide Aufschlämmungen (A) und (B) gleichzeitig in denselben Sprühraum versprüht. In diesem gelangen sie in der Regel im Gegenstrom mit Heißluft in Berührung. Die Sprühtrocknung kann in üblicher bekannter Weise durchgeführt werden. Wenn die Aufschlämmungen (A) und (B) getrennt sprühgetrocknet werden und die getrennt getrockneten Pulverteilchen der Aufschlämmungen (A) und (B) anschließend miteinander gemischt werden, läßt sich zwar die Hydrolyse der Salze der α -Sulfofettsäureester bis zu einem gewissen Grad unterdrücken, man erhält jedoch kein körniges Wasch- oder Reinigungsmittel ohne Neigung zum Zusammenbacken im Lau-

1 fe der Zeit. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die
getrockneten Pulverteilchen der Aufschlammung (A) nicht
ausreichend mit den getrockneten Pulverteilchen der
Aufschlammung (B) beschichtet sind.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher
veranschaulichen. Die in den Beispielen angegebenen
Werte für den prozentualen Gehalt an Disalz und die
prozentuale Menge an verbackenem Wasch- oder Reini-
10 gungsmittel werden nach folgenden Testverfahren erhal-
ten:

1. Prozentualer Gehalt an Disalz

Eine gegebene Menge einer Probe wird mit einer 90%igen
15 wäßrigen Ethanollösung extrahiert. Beim Extrahieren
löst sich das Salz des α -Sulfofettsäureesters im
Extrakt, das Disalz der α -Sulfofettsäure fällt dagegen
aus. Die Mengen an Salz des α -Sulfofettsäureesters und
an Disalz der α -Sulfofettsäure ergeben sich durch
20 Methylenblau-Rücktitration.

Der prozentuale Gehalt an Disalz läßt sich aus folgen-
der Gleichung errechnen:

25 Prozentualer Gehalt an
$$= \frac{Y}{X + Y} \times 100$$

Disalz

In der Gleichung bedeuten:

30 X den Gehalt der Probe an Salz eines α -Sulfofettsäure-
esters und

Y den Gehalt der Probe an Disalz der α -Sulfofettsäure.

Der prozentuale Gehalt an Disalz entspricht dem Grad
35 der Hydrolyseanfälligkeit des Salzes des α -Sulfofett-

1 säureesters. Der prozentuale Gehalt an Disalz steigt
mit steigender Hydrolyseanfälligkeit des Salzes des
 α -Sulfofettsäureesters.

5 2. Prozentuale Menge an verbackenem Wasch- oder Reini-
gungsmittel.

Eine Probe des Wasch- oder Reinigungsmittels wird in
einen Waschmittelkarton einer Größe von 30 cm x
22,5 cm x 6,5 cm gefüllt. Der gefüllte Karton wird dann
10 40 d lang in einer Feuchtkammer stehengelassen. In der
Feuchtkammer wird folgender Behandlungszyklus ablaufen
gelassen:

Temperatur	35°C	Temperatur	25°C
relative Feuchtigkeit	85 % \rightleftharpoons	relative Feuchtigkeit	60 %
Dauer	16 h	Dauer	8 h.

Nach 40 Tagen wird der Karton geöffnet und die Probe des
körnigen Wasch- oder Reinigungsmittels sorgfältig auf
20 ein Sieb einer Maschenweite von 4,7 mm geschüttet. Da-
nach wird das Sieb schwach geschüttelt. Die auf dem
Sieb verbliebenen Pulverteilchen werden gewogen.
Schließlich wird das prozentuale Gewicht der auf dem
Sieb verbliebenen Pulverteilchen, bezogen auf das Ge-
25 samtgewicht der in dem Waschmittelkarton verpackten
Pulverteilchen, errechnet.

B e i s p i e l e

30

Es werden folgende drei Arten von Wasch- oder Reini-
gungsmittelaufschlämmungen zubereitet:

1. Aufschlämmung (A) eines Feststoffgehalts von 62 %
35 und eines Wassergehalts von 38 %.

1	<u>Zusammensetzung des Feststoffanteils</u>	<u>%</u>
	Natriumsalz eines von gehärtetem Palm- öl herrührenden α -Sulfofettsäuremethyl- esters	30
	Talgfettsäureseife	20
5	Natriumcitrat	10
	Natriumsulfat	Rest

2. Aufschlammung (B) eines Feststoffgehalts von 68 %
und eines Wassergehalts von 32 %

10	<u>Zusammensetzung des Feststoffanteils</u>	<u>%</u>
	Talgfettsäureseife	50
	Natriumsilikat ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,2$)	6
	Natriumcarbonat	Rest

15

3. Aufschlammung (C) eines Feststoffgehalts von 60 %
und eines Wassergehalts von 40 %

	<u>Zusammensetzung des Feststoffanteils</u>	<u>%</u>
20	Natriumsalz eines von gehärtetem Palm- öl abgeleiteten α -Sulfofettsäuremethyl- esters	10
	Talgfettsäureseife	40
	Natriumcitrat	3,3
	Natriumcarbonat	26
25	Natriumsilikat ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,2$)	4
	Natriumsulfat	Rest

Die Aufschlämmungen (A), (B) und (C) werden unter den
in der folgenden Tabelle angegebenen Bedingungen sprüh-
getrocknet. Hierbei wird ein Gegenstromsprühtrockner
einer Heißlufteinlaßtemperatur von 300 - 350°C und einer
Heißluftauslaßtemperatur von 100 - 150°C verwendet.

Von den erhaltenen körnigen Wasch- oder Reinigungsmitteln
werden der prozentuale Gehalt an Disalz und die

¹²
~~10~~

- 1 prozentuale Menge an verbackenem Wasch- oder Reinigungsmittel ermittelt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse finden sich ebenfalls in der folgenden Tabelle.
- 5 Der Wassergehalt des jeweiligen körnigen Wasch- oder Reinigungsmittels beträgt 3 - 5 %.

10

15

20

25

30

35

TABELLE

Versuch Nr.	Sprühverfahren	verwen- de Auf- schlammung	Sprüh- stel- lung* (m)	Sprüh- menge (kg/h)	prozen- tualer Gehalt an Di- salz	prozen- tuale Menge an verbacke- nem Wasch- oder Rei- nigungs- mittel
1	Die Aufschlammungen (A) und (B) werden getrennt sprühgetrocknet, worauf die getrockneten Pulverteilchen miteinander gemischt werden	A	8	250	1	80
		B	6	450		
2	Die Aufschlammungen (A) und (B) werden gleichzeitig sprühgetrocknet	A	8	250	2	14
		B	6	450		
3	"	A	6	250	2	20
		B	8	450		
4	"	A	8	250	1	16
		B	3	450		
5	"	A	8	350	2	4
		B	3	630		
6	Es wird lediglich die Aufschlammung (C) sprühgetrocknet	C	8	500	30	60

*Abstand vom unteren Ende des Heißlufteinlasses im Sprühtrockner